Y. Murayama, K. Ohtsuka u. S. Tanaka: *Studien über Camphergruppen.*

Früher haben die Verfasser (diese Zeitschrift. No. 539, Jan. 1927) durch Oxydation von Borneolestern mit Chromsäure-Eisessig *p*-Ketoborneol in befriedigender Ausbeute erhalten. Im Gegensatz zu den Angaben von Minguin, Bredt, Wieland u.s.w., haben die Verfasser gefunden, dass die Isoborneolester, am besten Trichloressigsäureester, beim Oxydieren mit Chromsäure-Eisessig in das *p*-Ketoborneolester übergeführt werden können.

Aus 100 g Isoborneoltrichloracetat, 375 cc Eisessig und 210 g Chromsäure wurden z.B. ca 73 g rohes *p*-Ketoborneoltrichloracetat erhalten. Das daraus durch Verseifen erhaltene *p*-Ketoborneol (F.P. 242°) erwies sich durch Mischprobe als identisch mit dem aus Borneolestern erhaltenen.

Y. Murayama u. S. Tanaka: *Studien über Camphergruppen.*
Ein neues Oxydationsprodukt des Menthols.

Oxydiert man 30 g Menthylacetat mit 100 g Chromsäure in 200 g Eisessig und extrahiert nach dem Verdünnen und Neutralisieren mit Soda mit Äther, so erhält man ein öliges Produkt, welches mit Semicarbazid ein Semicarbazon vom F.P. 189—190° liefert. $C_{12}H_{21}N_3O_3$: C% ber. 56.47, gef. 56.54, H% ber. 8.24, gef. 8.50, N% ber. 16.47, gef. 16.76. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wird die Acetylgruppe desselben wegverseift und es resultiert eine krystallinische Verbindung $C_{10}H_{19}N_3O_2$ (F.P. 190°). Beim Erhitzen mit 30% iger Salzsäure wird daraus Semicarbazid abgespalten und eine ölige, zimmtaldehydartig riechende Flüssigkeit erhalten. Aus Mangel an Material wurde die letztere noch nicht

樟腦類の研究 (第八報)

イソボルニールアセタートの酸化による
p-ケトボルネオール (*p*-オキシエピ樟腦) の生成薬學博士 村 山 義 温
大 塚 喜 太 郎
田 中 振 爾Y. Murayama, K. Ohtsuka u. S. Tanaka:
Studien über Camphergruppen.

樟腦類の研究第四報(本誌昭和2年1月號)に於て著者等(村山及大塚)は Schrötter [Monatsch., 2 224 (1881)] 及 Bredt [J. pr. chem. 101 273 (1921)] の研究せるバラケトボルネオールの製法に就て研究しボルネオールの醋酸, モノクロール醋酸及トリクロール醋酸エステルをクロム酸にて酸化したる成績を比較しトリクロール醋酸エステルの酸化による方法を最も可なりとせり Schrötter はボルニールアセタートとイソボルニールアセタートの混合物を使用し Bredt はボルニールアセタートを使用してバラケトボルネオールを製し得たれども其後 Minguin, Bredt, Wieland 等はイソボルニールアセタートを使用して同様の酸化を試みたれどもケトボルネオールを得ざりき又 E. Schernig はイソボルニールアセタートをクロム酸にて酸化して樟腦を得たり [E. Schernig D. R. P. 158717] 又最近池田鐵作, 藤田安二氏 [日本化學會誌昭和2年11月號 586] はイソボルニールアセタートを氷醋酸溶液にてオゾン作用せしめてケトオキシカムフェン(ケトボルネオール)の一異性體と見るべき物質のアセチルエステルを得其セミカルバツォン(融點 187°) 及夫れより得らるるケトイソボルネオールのセミカルバツォン(融點 227-228°) を Bredt 等の得たる *p*-ケトボルニールアセタート(融點 76-77°) *p*-ケトボルニールアセタートセミカルバツォン(融點 248°) と比較し其懸隔を有するによりて池田氏等はイソボルネオールに特殊の構造を有すべき新物質なる旨を記せり. 而して池田氏の論文を見るにイソボルネオールのアセタートよりは通常の方法によりては酸化物を得られざることを肯定するものの如し.

著者等はイソボルニールアセタートの酸化に就て再び精査したるに遂にボルニールアセタートの如くケトボルネオールを得たり而して又ボルネオールの場合の如くボルネオールのトリクロールアセタートを使用したるに能くケトボルネオールのトリクロール醋酸エステルを製し得たり. 此實驗に使用せるイソボルネオール

ルは鹽酸ピネンより製せる カムフェンを水加し又は 鹽酸ピネンに醋酸と亞鉛とを作用せしめて製せり何れの原料よりも 容易にケトボルネオールを製し得たり又酸化に際して少量の樟腦を生成せり。

1. カムフェンの水加によりて得らるるイソボルニール
アセタートの酸化

イソボルニールアセタート (Sd_p81°) 60g
氷醋酸 250-300cc
無水クロム酸 200g

三頸コルベンの外部を間斷なく冷水にて冷却し之れにアセタートの氷醋酸溶液を容れ 25° 以下に冷却し無水クロム酸 (3-5g づつ) を加へ 4-5 時間に全部のクロム酸を加へ攪拌し次で 24 時間常溫に放置し後水浴上に温めて徐々に溫度を上昇せしめ 80° 附近に至りて液が深綠色を呈するに至りて止む。此時コルベンの内容物を別器に移し少量の水を加へ炭酸ナトリウム溶液を加へて醋酸を中和しエーテルを加へて振盪溶解せしめ エーテル溶液よりエーテルを溜取り殘留する油狀物を得て次の如く鹼化す此油狀物は粗ケトイソボルネオールのアセチルエステル(イ)なり。

バラケトイソボルネオール醋酸エステルの鹼化

前記油狀の粗エステル(イ)をコルベンに容れ鹼化に要する 理論數の三倍以上の苛性加里を少量の水に溶解したる 溶液を加へアルコールを加へて全液を均等となし水浴上に 1-1½ 時間熱して鹼化せしむ 此鹼化せる褐色の液に水蒸氣を通じて蒸溜し溶劑、未反應のイソボルネオール、及酸化によりて得られたる樟腦を溜出し遂に何等溜出物なきに至り水蒸氣の通導を止め殘液を蒸發濃厚となし冷後エーテルにて振盪す。

エーテル溶液より エーテルを蒸發するときはバラケトイソボルネオールを殘留す。此粗品を沸湯より再結晶するときは純白色針狀の結晶を得其融點は 242° にしてボルネオールより得たるバラケトボルネオール (融點 241-242°) と混融するも其融點降下を認めざりき。

分析

物質	0.0439	CO ₂	0.1299	H ₂ O	0.0443	C%	71.00	H%	9.93
計算數	C ₁₀ H ₁₆ O ₂					„	71.43	„	9.52

酸化物より樟腦の證明

醋酸イソボルネオールのカロム酸酸化物中水蒸氣にて蒸溜せる部分より結晶を集め之れに常法に従て鹽酸セミカルバチド及醋酸苣達を作用せしめてセミカルバ

ツォンを製せるに其融點 228° にして分析の結果は樟腦セミカルバツォンに一致す但此量僅微に過ぎず。

物質	0.0960	CO ₂	0.2219	H ₂ O	0.0748	C%	63.04	H%	8.72
計算數	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O					„	63.16	„	9.09

イソボルネオールトリクロール醋酸エステル¹⁾の酸化

エステルは本報第4報(昭和2年1月薬學雑誌)に示すが如き方法にて製せり。

エステル 100g 氷醋酸 375cc, 無水クロム酸 210g

三頸コルベンの外部をよく冷却せるものにエステルの氷醋酸溶液を容れ之れに無水クロム酸を徐々に加へて酸化することイソボルニールアセタートの如く施行し粗酸化物約 73g を得たり此物を 100g とり苛性加里 60g アルコホル 300g を加へ3時間水浴上に溫め之れに水蒸氣を通じて蒸溜しアルコホル及酸化せざるボルネオールを除き殘留物を蒸發濃厚とし後分液漏斗に移しエーテルにて振盪しエーテル溶液を蒸發してエーテルを除き殘れる結晶體を沸湯より再結晶す其熔融點 $240-242^{\circ}$ なり此物はボルネオールより同様の方法にて製せるバラクトボルネオール(融點 242°)と混融するに其融點の降下を見ざりき。

バラクトボルネオールの旋光度

本報第4報(本誌昭和2年1月號)に於てはバラクトボルネオールの旋光度につき記載することなかりき。本報告に附記して其缺を補はん。

1) 市販龍腦融點 $200-203^{\circ}$, $[\alpha]_D^{25} + 28.50^{\circ}$ より第4報の方法により製せるバラクトボルネオールの旋光度は3回の結果夫れ々次の如くなり。

I. $[\alpha]_D^{25} + 62.50^{\circ}$ (5% アルコホル溶液)

II $[\alpha]_D^{25} + 68.60^{\circ}$ (5% アルコホル溶液)

III $[\alpha]_D^{25} + 70.00^{\circ}$ (5% アルコホル溶液)

2) 融點 $206-207^{\circ}$ $[\alpha]_D^{25} - 42.50^{\circ}$, の龍腦より製せるバラクトボルネオールの旋光度次の如し。

$[\alpha]_D^{25} - 75.00^{\circ}$ (5% アルコホル溶液)

(昭和3年2月)